Die Glykoside der Wurzeln von *Xysmalobium dilatatum Weimarck*

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

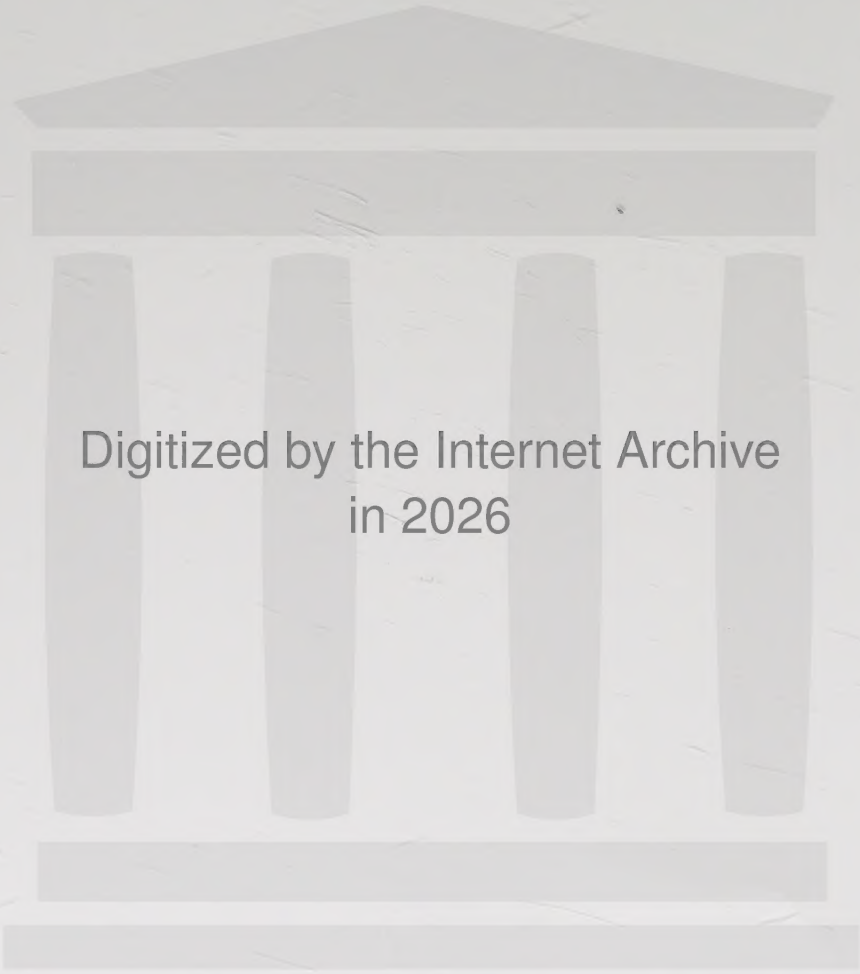
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

LOTTY MEISTER
aus Basel

1967

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG
1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546021_0136

Die Glykoside der Wurzeln von *Xysmalobium dilatatum Weimarck*

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

LOTTY MEISTER

aus Basel

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG
1971

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. T. REICHSTEIN und Dr. S. FALLAB.

Basel, den 27. Juni 1967

Prof. Dr. H. HUBER
Dekan

Fräulein LOTTY MEISTER wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 27. Juni 1967 erlaubt, diese verkürzte Fassung ihrer am 27. Juni 1967 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

«*Die Glykoside der Wurzeln von* Xysmalobium dilatatum Weimarck»

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Organisch-Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen 53, Fasciculus 8 (1970)

Die Glykoside der Wurzeln von *Xysmalobium dilatatum Weimarck.* 2. Mitteilung: Teilstruktur der Dilatoside

Glykoside und Aglykone, 328. Mitteilung[2])

Summary. The four dilatosides A, B, C and D (ester glycosides isolated from *Xysmalobium dilatatum*) differ from each other only in the sugar portion. They all contain the same aglycone: 12-O-acetyl-17-isolineolone (= 12-O-acetyl-17-isodeacyl-cynanchogenin (**6**). Its mass spectrum is discussed. In dilatoside A (**1**) three molecules of D-oleandrose (**7**) are linked to this aglycone, in dilatoside B (**2**) one D-canarose (**8**) and two oleandrose units, in dilatoside C (**3**) two canarose and three oleandrose, and in dilatoside D (**4**) probably three canarose and two oleandrose units.

Kürzlich wurde gezeigt [1], dass die Wurzeln von *Xysmalobium dilatatum Weimarck* im Gegensatz zu denjenigen des besser bekannten *X. undulatum* (*L.*) *Ait.* neben sehr viel Cardenoliden auch merkliche Mengen von Ester-glykosiden enthalten. Diese leiten sich von hoch hydroxylierten Pregnanderivaten ab, die teilweise verestert und mit einer Reihe von 2-Desoxyzuckern verknüpft sind. Vier solcher Stoffe, die Dilatoside A, B, C und D wurden amorph aber rein oder nahezu rein isoliert, davon Dilatosid D in sehr kleiner Menge und nicht ganz einheitlich. Hier wird über die vermutliche Struktur dieser Stoffe berichtet.

Milde saure Hydrolyse [2] gab nach Papierchromatogramm (PC.) und Dünnschichtchromatogrammen (DC.) bei allen vier Dilatosiden als Hauptprodukt dasselbe Aglykon, das als 12-O-Acetyl-17-isolineolon (**6**) erkannt werden konnte (siehe unten). Es war jeweils von kleinen Mengen des freien 17-Isolineolons (**5**) begleitet. Für die präparative Isolierung der zwei Stoffe **5** und **6** wurde daher ein Gemisch der Dilatoside A–D verwendet. Es liess sich weiter feststellen, dass 12-O-Acetyl-17-isolineolon (**6**) unter den angewandten Hydrolysebedingungen bereits spurenweise zum freien 17-Isolineolon (**5**) verseift wird, so dass wir annehmen, dass die Bildung der kleinen Mengen des letzteren auf Hydrolyse beruht und dass alle vier Dilatoside ausschliesslich **6** als Aglykon enthalten. Dasselbe Aglykon **6** wurde kürzlich auch von *Kapur et al.* [3b] aus *Kanahia laniflora* erhalten; die vermutliche Struktur wurde daher

[2]) 327. Mitt.: *Meister, Kaufmann, Stöcklin & Reichstein* [1].

gemeinsam abgeklärt. Das UV.- und das IR.-Spektrum von **6** sind bereits von *Kapur et al.* [3b] angegeben; wir publizieren hier das Massenspektrum (Figur), das ebenfalls gut auf die angegebene Formel passt. Die früher [4a] für Isodesacylcynanchogenin = 17-Isolineolon vorgeschlagene Formel 5 ist inzwischen von *Shimizu & Mitsuhashi* [4d] gut begründet worden. Unter Berücksichtigung der Spektren, besonders des Massenspektrums, ist auch die für unser Mono-O-acetylderivat vorgeschlagene [3b] Formel **6** weitgehend gesichert.

Die vier Dilatoside unterscheiden sich somit nur im Zuckeranteil. Aus Dilatosid A wurde nach PC. und DC. ausschliesslich Oleandrose (**7**) erhalten[3]), während in den drei anderen Dilatosiden ausser Oleandrose auch Canarose (**8**) nachgewiesen werden konnte. Die Stärke der Flecke sowie die relativen Ausbeuten an Genin und rohem Zucker sprechen dafür, dass Dilatosid A drei Oleandrosereste, Dilatosid B einen Canaroserest und drei Oleandrosereste, Dilatosid C zwei Canarose- und drei Oleandrosereste und Dilatosid D (bzw. seine Hauptkomponente) drei Canarosereste und zwei Oleandrosereste besitzen. Von den Dilatosiden B und C konnten auch noch NMR.-Spektren aufgenommen werden[4]). Die Stärke der CH_3O-Signale im Vergleich zu den Signalen der Acetoxyl- und Methylketon-Gruppe wäre mit den vorgeschlagenen Formeln (vgl. **1**–**4**) gut vereinbar. Auch die wenig verschiedene Polarität der vier Glykoside bei der DC. an SiO_2 (zunehmend von A bis D) wäre mit den Formeln erklärbar. Im UV. zeigen die vier Dilatoside nur Endabsorption; bei 195 nm war $\log\varepsilon$ = ca. 3,88–3,92 in Alkohol, was ungefähr der Absorption einer dreifach substituierten Doppelbindung (leicht verstärkt durch die Ketogruppe) entspricht. Die IR.-Spektren sind sehr ähnlich denjenigen der analog gebauten Kalanoside H und K [3b].

Um die Natur der Zucker zu beweisen, wurde das Hydrolysat aus dem Gemisch der vier Dilatoside präparativ durch Chromatographie an SiO_2 getrennt, wobei D-Oleandrose (**7**) und D-Canarose (**8**) in Kristallen isoliert werden konnten.

Schliesslich wurde durch partielle Hydrolyse mit 0,005 N H_2SO_4 in 50-proz. Dioxan bei 35° [3b][5]) versucht, die Reihenfolge der Zuckerbindungen abzuklären. Es zeigte sich, dass in allen Fällen die D-Oleandrose zuerst abgespalten wird und die D-Canarose erst merklich später. Dies ist in den Formeln **1**–**4** ebenfalls zum Ausdruck gebracht. Die genaue Zahl und die genaue Anordnung der Zucker kann trotzdem nicht als gesichert gelten.

Die Dilatoside zeigen in ihrer Struktur die grösste Ähnlichkeit mit den Kalanosiden H und K aus *Kanahia laniflora* [3b], von denen das letztgenannte in Kristallen gewonnen werden konnte, die aber beide ausser D-Oleandrose und D-Canarose noch D-Digitoxose enthalten. Die Pregnanglykoside aus *Xysmalobium dilatatum* enthalten aber, genau wie diejenigen aus *Kanahia laniflora* als Zuckerbausteine ausschliesslich

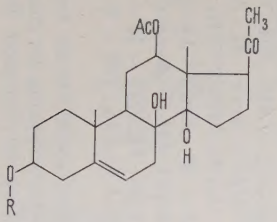
[3]) Bei *Kapur et al.* [3a] ist in Tab. 5 auf p. 2162 ein Fehler zu korrigieren. Bei *Xysmalobium dilatatum* soll bei Oleandrose ein + (nicht –) Zeichen stehen.

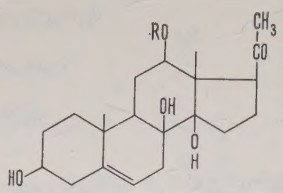
[4]) Wir danken den Herren PD. Dr. *R. F. Zürcher*, Dr. *F. Stuber* sowie Herrn *A. Bohrer*, Physiklabor der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel, auch hier bestens für die Aufnahme dieser Spektren und ihre Hilfe bei der Interpretation. Zur Aufnahme diente ein *Varian*-Spektrograph, Modell HA-100. Interner Standard war Tetramethylsilan. Als Lösungsmittel diente $CDCl_3$; vgl. analoge Spektren von Kalanosid H u. Kalanosid K (Fig. 6 u. 7 bei *Kapur et al.* [3b]).

[5]) Partielle Hydrolyse von Glykosiden mit 2-Desoxyzuckern erfordern besonders milde Bedingungen, vgl. [8], [3b].

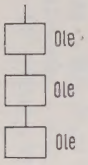
2-Desoxyzucker und keine in 2-Stellung hydroxylierten Saccharide, wie sie sonst meistens auch in den Glykosiden von Asclepiadaceen gefunden wurden.

In der Figur ist das Massenspektrum des 12-O-Acetyl-17-isolineolons (**6**) wiedergegeben, wobei die genaue Zusammensetzung der Fragmente, die für die wichtigsten





1 R =

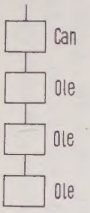


= Dilatosid A, amorph [–11,6 in Chf] [1]

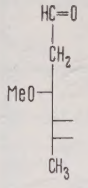
5 (R = H) 17-Isolineolon = Isodesacylcynanchogenin [4c]
F. 248–249,5° [4b] [+88,8 in Me] [3a]
a = +33,2 in Me [4c] bzw. ca. +37,9 in Dioxan [4d]

6 (R = Ac) = 12-O-Acetyl-17-isolineolon
F. 199–202° [+46,7 in Chf][6])
a = +45 in Dioxan [3b]

2 R =



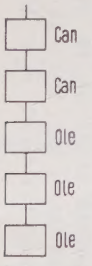
= Dilatosid B, amorph [–10,5 in Chf.] [1]



7 **d**-Oleandrose
F. 62–63° [–12,5 W] [5]

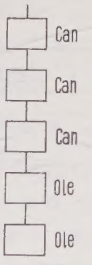
8 **d**-Canarose
F. 100–103° [+19,6 W] [6]

3 R =



= Dilatosid C, amorph [–0,4 in Chf.] [1]

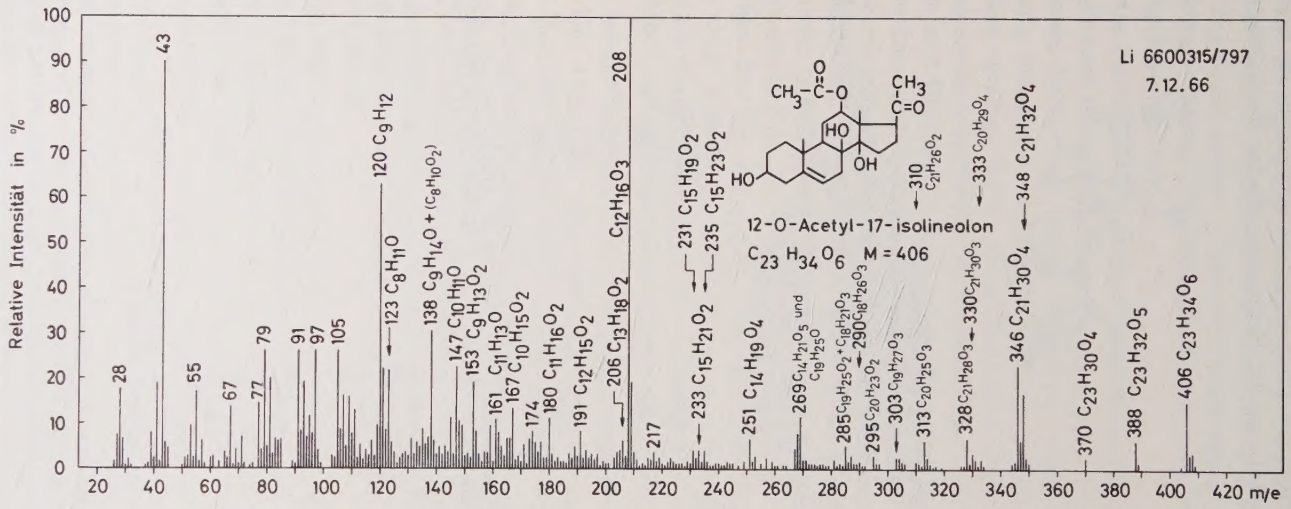
4 R =



= Dilatosid D (Hauptkomponente), amorph, keine Drehung bestimmt

Ac = $CH_3C(=O)$; *a* = 0,01 × Amplitude der Opt. Rotationsdispersion [7]. Die Zahlen in langen eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in den vermerkten Lösungsmitteln an. Die Anzahl und die genaue Anordnung der Zucker ist nicht sicher abgeklärt. Die Formeln geben die wahrscheinlichste Anordnung an. Sichergestellt ist, dass in allen Stoffen D-Oleandrose endständig gebunden ist.

[6]) Exper. Teil dieser Arbeit.

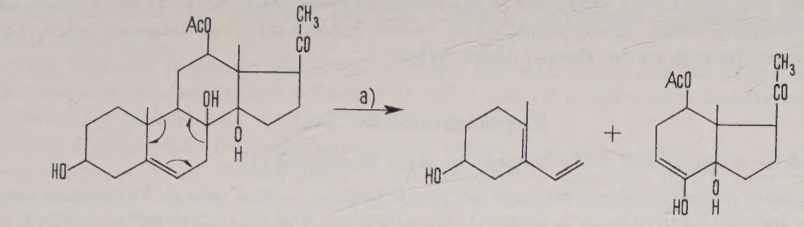


Massenspektrum von 12-O-Acetyl-17-isolineolon (**6**)[7], *Präp. LM-15, Smp. 199–202°*

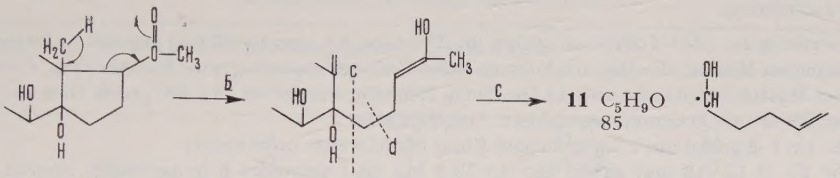
Versuchsweise Zuordnung: 406 = M; 388 = $M - H_2O$; 370 = $M - 2H_2O$; 348 = $M - C_2H_2O_2$ (?); 346 = M – AcOH; 333 = 348 – CH_3; 330 = 348 – H_2O; 328 = M – AcOH – H_2O; 313 = M – AcOH – H_2O – CH_3; 310 = M – AcOH – $2H_2O$; 305 ($C_{19}H_{29}O_3$) = 348 – CH_3CO; 303 = M – AcOH – CH_3CO; 295 = M – AcOH – $2H_2O$ – CH_3; 290 = 348 – CH_3CO – CH_3; 285 = M – AcOH – H_2O – CH_3CO sowie M – AcOH – H_2O – CH_3 – C_2H_4 ? oder $M - 2H_2O - C_5H_9O$ (**11** oder **12**); 277 ($C_{17}H_{25}O_3$) = 305 – C_2H_4 (?) sowie $C_{20}H_{21}O$ = M – AcOH – $3H_2O$ – CH_3; 269 = 305 – $2H_2O$ sowie $C_{14}H_{21}O_5$ = rechtes Retro-*Diels-Alder*-Fragment **10** + H; 251 = **10** – HO; 235 = 305 – **13**; 233 = M – AcOH – **11** – CO (?); 231 = M – AcOH – C_5H_9O (**11** oder **12**) – CH_2O oder **18** – H_2O – HO; 208 = **10** – AcOH oder **15** – H_2O; 206 = **18** – AcOH; 191 = **10** – AcOH – HO. oder **18** – AcOH – CH_3 oder **15** – H_2O – HO; 180 = **14** oder **10** – AcOH – CO ?; 167 = **15** – AcO^-; 161 = **14** – H_2O – H; 153 = **17** – AcO^-; 147 = **10** – 2 AcOH – H oder **15** – AcOH – H_2O – H; 138 (stark) = **9** sowie (mittelstark) **10** – AcOH – **13**; 123 = **9** – CH_3; 120 = **9** – H_2O.

[7]) Wir danken Herrn Dr. *H. Lichti*, Physikalisch-chemisches Laboratorium der *Sandoz AG*, Basel, auch hier bestens für die Aufnahme dieses Spektrums. Dazu diente ein CEC-Massenspektrometer, Modell 21-110 B mit direktem Einlass-System. Die Vermessung der einzelnen Spitzen zur Ermittlung der angegebenen Bruttoformeln geschah durch Aufnahme einer Photoplatte und Berechnung mit Computer. Bei *m/e* 305 und 277 wurden die Bruttoformeln wegen Platzmangel nicht in die Figur eingesetzt.

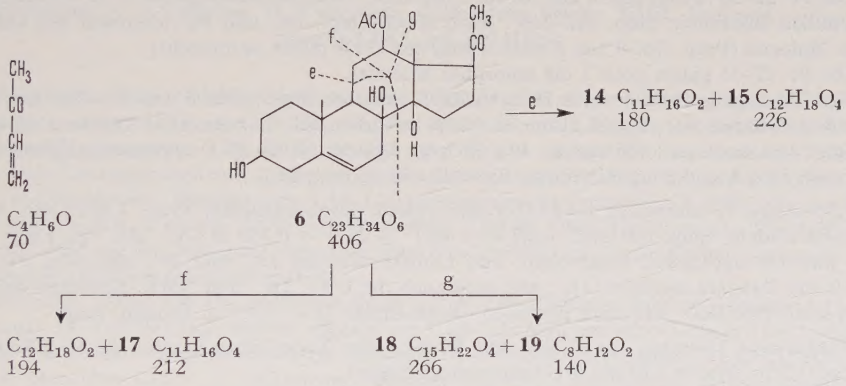
Spitzen verantwortlich sind, durch genaue Vermessung ermittelt wurde. Der vermutliche Bau dieser Bruchstücke ist in den Formeln **9**–**19** zusammengestellt. Das Spektrum passt sehr gut auf die angegebene Formel **6**. Insbesondere sind die vermutlichen



6 $C_{23}H_{34}O_6$ 406 — vgl. Fig. 18–20 bei *Kapur et al.* [3a] — **9** $CaH_{14}O$ 138 — **10** $C_{14}H_{20}O_5$ 268



vgl. *Spiteller-Friedmann & Spiteller* [9] — **12** C_5H_9O [9], p. 494



Bruchstücke der Retro-*Diels-Alder*-Spaltung mit den Spitzen bei *m/e* 138, 123 und 120 sowie 208 sehr deutlich. Wie *Kapur et al.* [3a] fanden, tritt diese Spaltung bei Δ^5-Steroiden oft dann deutlich ein, wenn sich in 8-Stellung eine HO-Gruppe vorfindet. Die Spitze bei *m/e* 138 ist auch hier von zwei Komponenten bedingt; die stärkere entspricht der Bruttoformel $C_9H_{14}O$, was auf Formel **9** passt, die schwache zeigt wieder die Bruttoformel $C_8H_{10}O_2$ und könnte **10** – AcOH – **13** darstellen, also den C-Ring enthalten. Das Massenspektrum des freien 17-Isolineolons = Desacylcynanchogenins (vgl. Fig. 18, p. 2160, bei *Kapur et al.* [3a]) zeigt teilweise ganz analoge Spitzen. An Stelle der hier beobachteten sehr starken Spitze bei *m/e* 208 tritt dort jedoch eine mittelstarke Spitze bei 209 auf. Ferner ist zu beachten, dass bei **5** und **6** eine Abspaltung von Äthylen, wie sie bei anderen 14β-Hydroxy-20-oxo-pregnanen [10], so auch beim Drevogenin P (Fig. 2 bei *Sauer et al.* [11]) auftritt, hier nicht oder höchstens

in sehr geringem Masse (vgl. z.B. die Spitzen bei *m/e* 285 und 277 in der Figur) beobachtet wird. Die hier bevorzugte Retro-*Diels-Alder*-Spaltung (**6** → **9** + **10**) scheint die Abspaltung des Äthylens weitgehend zu unterdrücken.

Die eine von uns (*L. M.*) dankt der *Stipendienkommission Basel-Stadt* für ein Stipendium, das hr die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte. Ferner danken wir dem *Schweizerischen Nationalfonds* für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben und Abkürzungen vgl. erste Mitteilung [1].

Milde saure Hydrolyse eines Gemisches der vier Dilatoside A, B, C und D. 177 mg des amorphen Gemisches der vier Dilatoside A, B, C und D [1] wurden in 10 ml Me und 10 ml 0,1 N H_2SO_4 $^1/_2$ Std. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung nach früherer Vorschrift [2] (aber Ausschüttelung zuerst mit Ae dann mit Chf) gab 67 mg neutralen Ae-Auszug, 6 mg neutralen Chf-Auszug und 88 mg rohen Zuckersirup.

Isolierung des 12-O-Acetyl-isolineolons (**6**). Der rohe Ae-Auszug (67 mg) gab aus Ae 29 mg rohes **6** in farblosen Nadeln, die aber noch etwas freies Desacylcynanchogenin (**5**) enthielten. (Verarbeitung der Mutterlaugen siehe unten.) Die 29 mg Kristalle wurden an 15 g SiO_2 nach *Duncan* [12] im System Chf-iPr-(9:1) chromatographiert, 3 ml/Fr/2 Min.

Die Fr. 1–8 gaben nur 1 mg amorphes Eluat (nicht weiter untersucht).

Die Fr. 9–12 (18 mg) gaben aus Ae 10,4 mg analysenreines **6** in farblosen Nadeln, Smp. 199–202°.

Die Fr. 13–21 gaben 2 mg Gemisch (nicht getrennt).

Die Fr. 22–26 (3 mg) gaben aus An-Ae 2 mg krist. *Desacylcynanchogenin = 17-Isolineolon* (**5**) in farblosen Blättchen, Smp. 242–248°. Nach Misch-Smp., DC. und PC. identisch mit authentischem Material (Präp. BK-8 aus *Kanahia laniflora* [3a]) (nicht untersucht).

Die Fr. 27–31 gaben noch 1 mg amorphes Material.

Der Chf-Auszug enthielt nach DC. praktisch dieselben zwei Stoffe **5** und **6**, wobei nur relativ mehr **5** vorhanden war. Dieses Material wurde mit allen ML. der Kristalle aus dem Ae-Auszug vereinigt und das Ganze (55 mg) an 40 g SiO_2 im System Be-An-(2:1) chromatographiert, wobei sich noch 8 mg **6** und 3 mg **5** in reinen Kristallen isolieren liessen.

12-O-Acetyl-17-isolineolon (= *12-O-Acetyl-isodesacylcynanchogenin*) Präp. LM-15 (**6**). Aus Ae farblosen Nadeln, Smp. 199–202°, $[\alpha]_D^{25} = +46{,}7° \pm 2°$ ($c = 0{,}750$ in Chf). MS. vgl. Figur. Nach UV.- und IR.-Spektrum, Misch-Smp. und Laufstrecken im DC. und PC. identisch mit Präp. BK-19 aus *Kanahia laniflora* [3b]; dort sind auch die UV.-, IR.- und NMR.-Spektren wiedergegeben sowie die ORD., die stark positiven *Cotton*-Effekt ($a = +45°$ in Dioxan) zeigt.

Präparative Trennung der Zucker. Die 88 mg roher Zuckersirup wurden an 50 g SiO_2 nach *Duncan* [12] im System Chf-Me-(9:1) chromatographiert.

Die Fr. 1–11 gaben praktisch keinen Rückstand.

Die Fr. 12–19 (41 mg) zeigten im DC. nur *einen* Fleck entsprechend Oleandrose. Dieses Material wurde im Molekularkolben bei 0,01 Torr/60–70° Badtemperatur destilliert. Das Destillat (34 mg) gab aus abs. Ae-Pn (bei 0° Impfen) 11 mg krist. D-*Oleandrose* (Präp. LM-17) in farblosen Nadeln, Smp. 54–58°, $[\alpha]_D^{25} = -12{,}2° \pm 2°$ ($c = 0{,}97$ in W). Nach Misch-Smp., DC. und PC. identisch mit authentischer D-Oleandrose.

Die Fr. 20–32 gaben praktisch keinen Rückstand.

Die Fr. 33–45 (30 mg) wurden analog bei 92–98° Badtemperatur destilliert. Das farblose Destillat (22 mg) gab aus An-Ae (Impfen) 14 mg krist. D-*Canarose* (Präp. LM-18) in farblosen Blättchen, Smp. 106–110°; $[\alpha]_D^{25} = +19{,}4° \pm 2°$ ($c = 0{,}59$ in W). Nach Misch-Smp., DC. und PC. identisch mit authentischer D-Canarose.

Milde saure Hydrolyse der einzelnen reinen Dilatoside A, B, C und D. – *a*) 3 mg *Dilatosid A* wurden in 1,5 ml Me und 1,5 ml 0,1 N H_2SO_4 wie oben hydrolisiert. Das rohe Genin (1,9 mg) zeigte im DC. (Äthylacetat auf SiO_2) einen starken Fleck, entspr. **6**, und einen schwachen **5**-Fleck. Der rohe Zucker zeigte im DC. (Chf-Me-(9:1) auf SiO_2) nur den Fleck der *Oleandrose*.

b) 3 mg *Dilatosid B* wurden gleich hydrolysiert. Das rohe Genin (1,3 mg) zeigte wieder den **6**-Fleck stark und einen schwachen **5**-Fleck. Der rohe Zucker (1,5 mg) zeigte *Oleandrose + Canarose* im Verhältnis von ca. 3:1.

c) 3 mg *Dilatosid C* wurden gleich hydrolysiert. Das rohe Genin (1,1 mg) zeigte wieder den **6**-Fleck stark und den **5**-Fleck schwach. Der rohe Zucker (1,5 mg) zeigte *Oleandrose + Canarose* im Verhältnis von ca. 3:2.

d) 3 mg *Dilatosid D* wurden gleich hydrolysiert. Das rohe Genin (1,2 mg) zeigte wieder den **6**-Fleck stark und einen schwachen **5**-Fleck. Der rohe Zucker (1,5 mg) zeigte *Oleandrose + Canarose* im Verhältnis von ca. 2:3.

Partielle Hydrolyse der Dilatoside mit 0,0005 N H_2SO_4 *in 50-proz. Dioxan* [3b]. Je 2 mg reines Dilatosid wurden in 0,1 ml Dioxan gelöst, mit 0,1 ml 0,001 N wässeriger H_2SO_4 versetzt und verschlossen bei 35° im Dunkeln stehengelassen. Nach den in der Tabelle angegebenen Zeiten wurde 0,01 ml der Lösung direkt auf eine SiO_2-Platte aufgetragen und im System Chf-Me-(9:1) untersucht. Resultate s. Tabelle.

Partielle saure Hydrolyse der Dilatoside

Dilatosid	Flecke im DC. nach angegebener Zeit in Tagen					
	1	2	3	5	7	14
A	–	O	O	O	O	O
B	(O)	O	O	O, (C)	O, C	O, C
C	(O)	O	O, (C)	O, C	O, C	O, C
D	(O)	O	O, (C)	O, C	O, C	O, C

O = Oleandrose, C = Canarose. In Klammern = schwache Flecke. NMR.-Spektren: aufgenommen in $CDCl_3$ bei 100 MHz

Dilatosid B. (Präp. LM-12), Spektrum Nr. 21216 (R-295) zeigte u.a. die folgenden Signale: 1,14 ppm (*s*, vermutl. 18- und 19-CH_3); 1,14; 1,22, 1,29 und 1,33 ppm (vermutlich total vier sekundäre CH_3-Gruppen); 2,09, 2,13 und 2,18 ppm (drei *s*, vermutlich von Acetoxyl-; CH_3–C- und Aceton-Lösungsmittelrest); 2,58 ppm (*s*, Provenienz fraglich); 3,33, 3,34 und 3,35 ppm (drei CH_3O– in Oleandrose); Signalgruppe 4,40–4,76 ppm entspricht vermutlich 4–5 HC–O (vier H an C-1 in vier Zuckern u. event. ein 12α-H im Genin); 5,09 (*s*, OH); 5,32 ppm (*m*, Vinyl-H). Das Spektrum wäre mit der Annahme vereinbar, dass das Glykosid am Genin **5** einen Canarosyl- und drei Oleandrosyl-Reste gebunden enthält.

Dilatosid C. (Präp. LM-13), Spektrum Nr. 21217 (R-296) zeigte u.a. folgende Signale: 1,14 ppm (*s*, vermutl. 18- und 19-CH_3); weitere Signale von 1,22–1,38 ppm mit sehr starkem *s* bei 1,38 ppm, vermutl. 5 sekundäre CH_3– von Zuckern; 2,09 ppm (*s*, Acetoxyl); 2,18 ppm (*s*, 21-CH_3); 3,34, 3,35 und 3,37 ppm (drei CH_3O– in Oleandrose); Bereich von 4,30–4,75, mehrere Signale entspr. vermutl. 5–6 HC–O–; (*s*, OH); 5,07, 5,32 (*m*, Vinyl-H). Das Spektrum wäre mit der Annahme vereinbar, dass Dilatosid C am Genin **5** zwei Canarosyl- und drei Oleandrosyl-Reste trägt.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] *L. Meister, H. Kaufmann, W. Stöcklin & T. Reichstein*, Helv. *53*, 1659 (1970).

[2] *S. Rangaswami & T. Reichstein*, Helv. *32*, 939 (1949).

[3] a) *B. M. Kapur, H. Allgeier & T. Reichstein*, Helv. *50*, 2147 (1967). b) *idem, ibid. 50*, 2171 (1967).

[4] a) *H. Mitsuhashi & Y. Shimizu*, Steroids *2*, 373 (1963). b) *H. Mitsuhashi, Y. Shimizu, T. Nomura, T. Yamada & E. Yamada*, Chem. pharmaceut. Bull. (Japan) *11*, 1198 (1963). c) *H. Mitsuhashi, T. Nomura & M. Fukuoka*, Steroids *4*, 483 (1964). d) *Y. Shimizu & H. Mitsuhashi*, Tetrahedron *24*, 4143 (1968).

[5] *E. Vischer & T. Reichstein*, Helv. *27*, 1332 (1944).

[6] a) *P. Studer, S. K. Pavanaram, C. R. Gavilanes, H. Linde & K. Meyer*, Helv. *46*, 23 (1963). b) *W. Zorbach & J. P. Giandelli*, J. org. Chemistry *30*, 451 (1965).

[7] a) *C. Djerassi*, «Optical Rotatory Dispersion, Applications to Organic Chemistry», McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, Toronto, London 1960. b) *P. Crabbé*, «Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry», Holden-Day, San Francisco, London, Amsterdam 1965. c) *H. Rippberger*, Optische Rotationsdispersion und Circulardichroismus sowie ihre Anwendung in der organischen Chemie, Z. f. Chemie *6*, 161–171 (1966).

[8] a) *F. Kaiser, E. Haack & H. Spingler*, Liebig. Ann. Chem. *603*, 75 (1957). b) *M. L. Lewbart, W. Wehrli, H. Kaufmann & T. Reichstein*, Helv. *46*, 517 (1963). c) *G. R. Duncan, Ek. Weiss & T. Reichstein*, Helv. *48*, 649 (1965).

[9] *M. Spiteller-Friedmann & G. Spiteller*, Massenspektren von Steroiden, Fortschr. chem. Forsch. *12*, (3) 439–537, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1969.

[10] a) *R. Tschesche, P. Welzel & H.-W. Fehlhaber*, Tetraherdron *21*, 1797 (1965). b) *U. Eppenberger, W. Vetter & T. Reichstein*, Helv. *49*, 1505 (1966).

[11] *H. K. Sauer, Ek. Weiss & T. Reichstein*, Helv. *48*, 857 (1965); vgl. Struktur in Helv. *49*, 1632 (1966).

[12] *G. R. Duncan*, J. Chromatogr. *8*, 37 (1962).

Curriculum vitae

Am 22. Januar 1938 wurde ich, LOTTY MEISTER, als Tochter des Kaufmanns Fritz Meister und seiner Ehefrau Margrith geb. Schaub, in Basel geboren.

Während vier Jahren besuchte ich in Basel die Primarschule und anschliessend ab 1949 das Mädchengymnasium, wo ich im Frühjahr 1957 die Maturitätsprüfung Typus B bestand.

Im Sommersemester 1957 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel zum Studium der Pharmazie. Nach zwei Semestern, ein Jahr vor dem unerwarteten Tode meines Vaters im März 1959, wählte ich als neues Hauptfach Chemie mit den Nebenfächern Physikalische Chemie, Pharmakologie und Zoologie.

Die vorliegende Dissertation begann ich im Herbst 1963 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein.

Meine Ausbildung an der Universität verdanke ich folgenden Herren Professoren und Privatdozenten, deren Vorlesungen und Praktika ich besuchte:

M. Brenner, K. Bucher, P. Buchner, H. Dahn, H. Erlenmeyer †, S. Fallab, J. Gantner, M. Geiger-Huber, C. Grob, E. Handschin, P. Huber, K. Jaspers, W. Kuhn †, H. Labhart, A. Marxer, E. Miescher, H. Mohler, M. Monnier, M. Nüesch, A. Portmann, T. Reichstein, M. Reiff, R. Schenkel, L. Schrade †, Ch. Tamm, M. Thürkauf, W. Vischer, R. Wizinger.